PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-015463

(43)Date of publication of application: 19.01.2001

(51)Int.CI.

H01L 21/304 B24B 37/00 CO9K 13/04 CO9K 13/06 H01L 21/306

(21)Application number : 2000-110937

(71)Applicant: ETERNAL CHEMICAL CO LTD

(22)Date of filing:

12.04.2000

(72)Inventor: TSUN-HO LEE

KAN-FA RII TSUI-PIN YAA

(30)Priority

Priority number: 99 88110096

Priority date: 16.06.1999

Priority country: TW

(54) POLISHING COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polishing composition which exhibits high polishing performance when the composition is used for polishing the surface of a semiconductor wafer in the course of semiconductor processing by using phosphorous acid and/or its salt as a polishing accelerator.

SOLUTION: A polishing composition contains phosphorous acid and/or its salt as a polishing accelerating agent. The composition can be prepared in the form of slurry and is prepared by mixing about 0.1-25 wt.%, preferably, about 0.5-15 wt.%, more preferably, about 0.5-8 wt.% abrasive powder and about 0.01-2 wt.%, preferably, about 0.03-1 wt.%, more preferably, about 0.03-0.5 wt.% polishing accelerating agent with about 70-99.5 wt.% aqueous medium. In addition, the composition can contain a polishing co-accelerator selected out of amino acid, amino acid salt, carboxylic acid, carboxylic acid salt, and mixtures of these acids and/or salt.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-15463 (P2001-15463A)

(43)公開日 平成13年1月19日(2001.1.19)

(51) Int.Cl. ⁷	改別記号	FI	デーマコート*(参考)
H01L 21/304	6 2 2	H01L 21/304	6 2 2 D
			6 2 2 B
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	н
C09K 3/14	5 5 0	C09K 3/14	550C
			5 5 0 Z
	審査請求	未請求 請求項の数15 C)L (全 6 頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願2000-110937(P2000-110937)	(71)出願人 598170187	
		· ·	レ ケミカル シーオー. , エル
(22)出顧日	平成12年4月12日(2000.4.12)	ティーディ	
		ETERN	NAL CHEMICAL C
(31)優先権主張番号		O., L1	rd.
	平成11年6月16日(1999.6.16)	台灣,力才	ナ シュン, サン ミン ディスト
(33)優先権主張国	台湾 (TW)	リクト,ヲ	デェン クン ロード, エヌオ
		 578	
,	<u>.</u>	(72)発明者 ツンーホ	リー
	·	台湾、ビン	/ トン シェン, リ カン, タ
	·		コード , エヌオー. 12
		(74)代理人 100068700	
		弁理士 有	了賀 三幸 (外4名)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 研磨組成物

(57)【要約】 (修正有)

【解決手段】 半導体プロセシングに使用する化学機械的研磨組成物であって、研磨促進剤として亜リン酸及び/又はその塩を含有することを特徴とし、また、半導体ウエハの表面に化学機械的研磨スラリーを適用して半導体ウエハの表面を研磨する方法において、スラリーが水性媒体を70~99.5重量%、研磨剤を0.1~25重量%、並びに亜リン酸及び/又はその塩を含む研磨促進剤を0.01~2重量%含有することを特徴とする【効果】 研磨性能に優れ、半導体プロセシングにおける半導体ウエハ表面の研磨に有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体プロセシングに使用する化学機械 的研磨組成物であって、研磨促進剤として亜リン酸及び /又はその塩を含有するととを特徴とする研磨組成物。

【請求項2】 水性媒体を70~99.5重量%、研磨 剤を0.1~25重量%、及び研磨促進剤を0.01~ 2重量%含有するスラリーである請求項1記載の研磨組 成物。

【請求項3】 研磨剤が、SiO₂、Al₂O₃、Zr O₂, CeO₂, SiC, Fe₂O₃, TiO₂, Si ,N.、又はこれらの混合物である請求項2記載の研磨組 成物。

【請求項4】 更に、アミノ酸、アミノ酸塩、カルボン 酸、カルボン酸塩、並びにこれらの酸及び/又は塩の混 合物から選択される研磨共促進剤を含有する請求項1~ 3のいずれか1項記載の研磨組成物。

【請求項5】 アミノ酸が、グリシン、クレアチン、又 はアラニンである請求項4記載の研磨組成物。

【請求項6】 カルボン酸が、ギ酸、酢酸、プロピオン 酸、酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、マロン酸、グルタル 酸、アジビン酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、又はシ ュウ酸である請求項4記載の研磨組成物。

【請求項7】 更に、トリアゾール化合物及び/又はそ の誘導体を含有する請求項2~6のいずれか1項記載の 研磨組成物。

【請求項8】 更に、オキシダントを含有する請求項2 ~7のいずれか1項記載の研磨組成物。

【請求項9】 半導体ウェハの表面に化学機械的研磨剤 スラリーを適用して半導体ウエハの表面を研磨する方法 において、スラリーが水性媒体を70~99.5重量 %、研磨剤を0.1~25重量%、並びに亜リン酸及び /又はその塩を含む研磨促進剤を0.01~2重量%含 有することを特徴とする方法。

【請求項10】 研磨剤が、SiOz、AlzOs、Zr O₁, CeO₂, SiC, Fe₂O₃, TiO₂, Si , N.、又はとれらの混合物である請求項9記載の方法。 【請求項11】 研磨剤スラリーが、更にアミノ酸、ア ミノ酸塩、カルボン酸、カルボン酸塩、並びにこれらの 酸及び/又は塩の混合物から選択される研磨共促進剤を 含有する請求項9又は10記載の方法。

【請求項12】 アミノ酸が、グリシン、クレアチン、 又はアラニンである請求項11記載の方法。

【請求項13】 カルボン酸が、ギ酸、酢酸、プロピオ ン酸、酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、マロン酸、グルタル 酸、アジピン酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、又はシ ュウ酸である請求項11記載の方法。

【請求項14】 研磨剤スラリーが、更にトリアゾール 化合物及び/又はその誘導体を含有する請求項9~13 のいずれか1項記載の方法。

を含有する請求項9~13のいずれか1項記載の方法。 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本願発明は、半導体ウェハの 表面を研磨するのに有用な化学機械的研磨組成物に関す

[0002]

【従来の技術】化学機械的研磨(CMP)は、集積回路 を製造するフォトリソグラフィープロセスにおいて、蒸 処するために開発された平坦化技術である。化学機械的 研磨技術は当初、大きさが0.5ミクロンオーダーの部 品の製造に適用された。部品の小型化に伴い、化学機械 的研磨技術は、より多くの層に対して適用されるように なった。大きさが0.25ミクロンオーダーの部品が開 発されるまでに、化学機械的研磨は主要で且つ不可欠な 平坦化技術となった。配線回路を形成するための研磨方 法では、一般に、研磨ヘッドを備えた回転プラテン (sp inning platen)上に半導体ウエハを取付け、研磨効率 20 を向上させるために、研磨粒子及びオキシダントを含有 する研磨スラリーをウエハ表面に適用する。

【0003】米国特許第5225034号には、AgN O,、固体研磨粒子、並びにH,O,、HOC1、KOC 1、KMgO、及びCH、COOOHから選択されるオ キシダントを含有する化学機械的研磨スラリーが記載さ れている。とのスラリーは、ウエハ上に銅配線を形成す るように、半導体ウエハ上の銅層を研磨するのに使用さ れる。米国特許第5209816号には、化学機械的研 磨スラリーを使用してA1又はTi含有金属層を研磨す る方法が記載されている。との研磨スラリーは、固体研 磨剤に加えて、約0.1~20容量%のH,PO,及び約 1~30容量%のH,O,を含有する。

【0004】米国特許第4959113号は、水性研磨 組成物を使用して金属表面を研磨する方法が記載されて いる。この水性研磨組成物は、水と、CeOz、Al2O , ZrO, TiO, SiO, SiC, SnO, 又 はTiC等の研磨剤と、第IIA族、第IIIA族、第 IVA族、又はIVB族の金属カチオンとクロライド、 ブロマイド、イオダイド、ナイトレート、スルフェー

40 ト、ホスフェート、又はパークロレートの各アニオンと の塩とを含有する。また、この米国特許には、塩酸、硝 酸、リン酸、又は硫酸を使用して研磨組成物のpH値を 1~6の範囲に調整することも開示されている。米国特 許第5391258号には、シリコン、シリカ、又はシ リケート複合体を研磨するための研磨組成物が記載され ている。との研磨組成物は、研磨粒子に加えて、過酸化 水素及びフタル酸水素カリウムを含有する。

【0005】米国特許第5114437号には、平均粒 子径0.2~5μmのアルミナ研磨剤と、硝酸クロム 【請求項15】 研磨剤スラリーが、更にオキシダント 50 (III)、硝酸ランタン、硝酸セリウム(III)ア

3

ンモニウム、及び硝酸ネオジムから選択される研磨促進剤(abrasion enhancer)とを含有するアルミニウム基板を研磨するための研磨組成物が記載されている。米国特許第5084071号には、電子部品基板を研磨するための化学機械的研磨スラリーが記載されている。この研磨スラリーは、1重量%以下のアルミナ、研磨粒子(SiOz、CeOz、SiC、Si,N。、Fe,O,粒子等)、研磨促進剤として使用されるアンモニウム鉄EDTA等の遷移金属キレート塩、及び該塩の溶剤を含有する。

【0006】米国特許第5336542号には、アルミナ研磨粒子と、EDTA等のポリアミノカルボン酸ならびにそのナトリウム塩及びカリウム塩から選択されるキレート剤とを含有する研磨組成物が記載されている。この組成物は、更に、ベーマイト又はアルミニウム塩を含有しても良い。米国特許第5340370号には、タングステン又は窒化タングステンのフィルムを研磨するための化学機械的研磨スラリーが記載され、この研磨スラリーは、フェリシアン化カリウム等の酸化剤、研磨剤、及び水を含有し、pHは2~4のものである。

【0007】米国特許第5516346号には、チタンフィルムを化学機械的に研磨するためのスラリーについて記載され、とのスラリーはpHが8未満であり、チタンフィルムを複合体化するのに充分な濃度のフッ化カリウムと、シリカ等の研磨剤とを含有する。WO96/16436には、平均粒径が0.400ミクロン未満の研磨粒子と、オキシダントの第二鉄塩と、プロピレングリコール及びメチルパラベンを混合した水性界面活性剤懸濁液とを含有する化学機械的研磨スラリーが記載されている。しかしながら、半導体プロセシングにおいては、より安価でより高い研磨力を有する研磨組成物が求められている。

[8000]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、半導体プロセシングにおいて用いられ、より高い研磨性能を有する研磨組成物を提供することにある。

[0009]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、研磨促進剤として亜リン酸又はその塩を用いれば、より高い研磨性能の研磨組成物が得られ、半導体プロセシングにおけ 40 る半導体ウエハ表面の研磨に有用であることを見出し、本発明を完成した。

【0010】すなわち、本発明は、半導体プロセシングに使用する化学機械的研磨組成物であって、研磨促進剤として亜リン酸及び/又はその塩を含有することを特徴とする研磨組成物を提供するものである。また、本発明は、半導体ウエハの表面に化学機械的研磨スラリーを適用して半導体ウエハの表面を研磨する方法において、スラリーが水性媒体を70~99.5重量%、研磨剤を0.1~25重量%、並びに亜リン酸及び/又はその塩 50

を含む研磨促進剤を0.01~2重量%含有するととを 特徴とする方法を提供するものである。

[0011]

【発明の実施の形態】本発明の研磨組成物は、半導体プロセシングのための化学機械的研磨組成物であり、研磨促進剤として亜リン酸及び/又はその塩を含有する。本発明の化学機械的研磨組成物はスラリーであってもよく、該スラリーは、70~99.5重量%の水性媒体、0.1~25重量%、好ましくは0.5~15重量%、より好ましくは0.5~8重量%の研磨剤、及び0.01~2重量%、好ましくは0.03~1重量%、より好ましくは0.03~1重量%、より好ましくは0.03~0.5重量%の研磨促進剤を含有する

【0012】本発明の化学機械的研磨組成物は、更に、アミノ酸、アミノ酸塩、カルボン酸、カルボン酸塩、並びにこれら酸及び/又は塩の混合物から選択される研磨共促進剤を含有していてもよい。亜リン酸を研磨スラリーに加えることにより、研磨スラリーの研磨速度を向上させることができる。また、該研磨スラリーに更にアミノ酸またはカルボン酸を配合すると、研磨スラリーの研磨速度は更に向上する。しかし、アミノ酸またはカルボン酸のみを研磨スラリーに加えても、研磨スラリーの研磨速度を向上させることはできない。更には、後述する例からも明らかなように、亜リン酸の方がリン酸と比べて、より高い研磨能力を有することが分かった。

【0013】本発明の研磨組成物に用いられる研磨剤は、市販されている粒子状の研磨剤であればいずれでもよく、例えばSiO、、Al,O,、ZrO、、CeO、、SiC、Fe,O,、TiO、、Si,N、、又はこれらの混合物等が挙げられる。これらの研磨剤粒子は、通常、高純度で表面積が大きく、また、粒度分布の範囲が狭いため、研磨剤として研磨組成物において使用するのに適している。

【0014】本発明で研磨共促進剤として用いられるアミノ酸またはカルボン酸としては、市販されているアミノ酸またはカルボン酸であればいずれでもよく、例えばグリシン、クレアチン、アラニン、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、シュウ酸等が挙げられる。これらの研磨共促進剤は、組成物中に0.01~2重量%、特に0.03~0.1重量%配合するのが好ましい。

【0015】本発明の化学機械的研磨組成物は、媒体として水を使用することができる。研磨組成物は、水、好ましくは通常の脱イオン水を用いて、研磨組成物のスラリーを製造できる。

【0016】本発明の化学機械的研磨組成物には、更 に、化学機械的研磨組成物に通常用いられる他の成分 を、本発明の効果を損なわない範囲で適宜配合してもよ い。従って、本発明の化学機械的研磨組成物は、本技術

分野において使用されるオキシダント、例えばH,O,、 Fe (NO,), KIO, CH, COOOH, KMnO. 等を含有していてもよい。これらのオキシダントは、組 成物中に0.1~5重量%、特に1~3重量%配合する のが好ましい。また、例えば銅生成プロセスにおいて、 銅が急激に腐食してしまうのを防ぐのに用いられるベン ゾトリアゾール及び/又はその誘導体、例えばベンゾト リアゾール、1、3、5-トリアジン-2、4、6-ト リオール、1,2,3-トリアゾール、3-アミノー 1, 2, 4-トリアゾール、3-ニトロ-1, 2, 4- 10 アジピン酸: 0.2重量% トリアゾール、Purpald、ベンゾトリアゾールー5ーカ ルボン酸、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール-5 - カルボン酸、1 - ヒドロキシベンゾトリアゾール、ニ トロベンゾトリアゾール等を含有していてもよい。これ らのベンゾトリアゾール及び/又はその誘導体は、組成 物中に0.01~0.5重量%、特に0.03~0.2 重量%配合するのが好ましい。

【0017】本発明の化学機械的研磨組成物は、従来使 用されてきた任意の方法によって調製できる。例えば、 研磨スラリーは以下のように製造される。すなわち、先 20 pH調整用の塩基及び脱イオン水:残部 ず研磨粒子を水に加える。得られた混合液を、該研磨粒 子が完全に水に懸濁するまで高せん断力を加え連続的に 撹拌する。続いて、スラリー内の研磨粒子が所望の固形 分含有率になるよう、スラリー中に更に水を加える。例 えば、研磨スラリーが70~99.5重量%の脱イオン 水を含有する場合、スラリーの固形分含有率は0.5~ 25重量%、特に0.5~15重量%、更に0.5~8 重量%であるのが好ましい。次いで、必要に応じて得ら れたスラリーに上述の添加剤を加え、塩基を用いてスラ リーのpH値を所望の範囲内に調整する。例えば、研磨す 30 例1と同様にして、下記組成の研磨スラリーを製造し る金属フィルムがCuまたはTaNフィルムの場合、ス ラリーのpH値は、2.5~7の範囲に調整するのが好ま しい。

[0018]

【発明の効果】本発明の研磨組成物は、研磨性能に優 れ、半導体プロセシングにおける半導体ウェハ表面の研 磨に有用である。

[0019]

【実施例】次に実施例を挙げて本発明を更に説明する が、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。 【0020】例1

研磨剤としてシリカヒュームを用いて研磨スラリーを製 造した。得られた研磨スラリーの組成は下記の通りであ

シリカヒューム:8.0 軍量%

亜リン酸: 0.2重量%

ベンゾトリアゾール: 0. 1重量%

p H調整用の塩基及び脱イオン水:残部

【0021】例2

例1と同様にして、下記組成の研磨スラリーを製造し

た。

シリカヒューム:8.0重量%

グリシン: 0.2重量%

ベンゾトリアゾール:0.1 重量%

p H調整用の塩基及び脱イオン水: 残部

【0022】例3

例1と同様にして、下記組成の研磨スラリーを製造し

シリカヒューム:8.0重量%

ベンゾトリアゾール: 0. 1重量%

p H調整用の塩基及び脱イオン水:残部

【0023】例4

例1と同様にして、下記組成の研磨スラリーを製造し た。

シリカヒューム:8.0 軍量%

亜リン酸: 0.2重量%

グリシン: 0.2重量%

ベンゾトリアゾール: 0. 1 重量%

【0024】例5

例1と同様にして、下記組成の研磨スラリーを製造し

シリカヒューム:8.0重量%

亜リン酸: 0.2重量%

アジピン酸:0.2重量%

ベンゾトリアゾール: 0. 1 重量%

p H調整用の塩基及び脱イオン水:残部

【0025】例6

シリカヒューム:8.0重量%

亜リン酸: 0.2重量%

ギ酸:0.2重量%

ベンゾトリアゾール:0.1重量%

p H調整用の塩基及び脱イオン水:残部

【0026】例7

研磨剤としてコロイダルシリカを用いて研磨スラリーを 製造した。得られた研磨スラリーの組成は下記の通りで 40 ある。

コロイダルシリカ: 12. 0重量%

亜リン酸: 0.2重量%

アジピン酸:0.2重量%

ベンゾトリアゾール: 0. 1重量%

p H調整用の塩基及び脱イオン水:残部

【0027】例8

研磨剤としてアルミナヒュームを用いて研磨スラリーを 製造した。得られた研磨スラリーの組成は下記の通りで ある。

50 アルミナヒューム: 8. 0重量%

亜リン酸: 0.2重量%

ベンゾトリアゾール: 0. 1重量%

p H調整用の塩基及び脱イオン水:残部

【0028】例9

例8と同様にして、下記組成の研磨スラリーを製造した。

アルミナヒューム:8.0重量%

グリシン: 0.2重量%

ベンゾトリアゾール: 0.1重量%

p H調整用の塩基及び脱イオン水: 残部

【0029】例10

例1と同様にして、下記組成の研磨スラリーを製造した。

シリカヒューム:8.0重量%

リン酸: 0.2重量%

グリシン: 0.2重量%

ベンゾトリアゾール: 0. 1重量%

p H調整用の塩基及び脱イオン水:残部

【0030】例11

例1と同様にして下記組成の研磨スラリーを製造した。

シリカヒューム:8.0<u>重</u>盤% リン酸:0.2重量%

アジピン酸: 0.2重量%

ベンゾトリアゾール: 0. 1重量%

p H調整用の塩基及び脱イオン水:残部

【0031】試験例

例 $1\sim1$ 1で得られた研磨スラリーについて、以下の方法により研磨性能を評価した。結果を表1に示す。

[0032]

(研磨試験)

A. 装置: IPEC/Westech 472

B. 条件: E力:5psi

背圧: 1. 5 p s i

温度:25℃

スピンドル速度:55rpm プラテン速度:50rpm パッドタイプ:IC 1400 スラリー流量:150ml/分

C. ウエハ: CuフィルムおよびTaNフィルム:シ

リコンパレーのマイクロエレクトロニクス社から入手可能な市販品。厚さ0.85±5%マイクロメーターのCuフィルムおよびTaNフィルムをPVD法により6インチのシリコンウエハ上に蒸着させることにより得られる。

D. スラリー: 各実施例で得られたスラリーを30%H,O,と容積比9:1で混合し、均一に撹拌して調製した。

【0033】(研磨試験の手順)研磨対象ウェハの厚さ 10 を、研磨試験の前後に厚さ測定手段により測定する。金 属フィルムの面積抵抗率は4点プローブにより測定す る。膜厚は下記の式により求められる。

【0034】(数1)

T×R=抵抗係数

【0035】ととで、Tはフィルム厚(A)、Rは面積抵抗率(Q/c m²)を示す。抵抗係数は各種金属フィルムによって一定となる。本発明ではKLAテンコール(KLA-Tencor)社のモデルRS75を用いて金属フィルムの厚さを測定した。研磨速度は以下のようにして測定される。まずモデルRS75を用いて金属フィルムの厚さT,を測定する。実施例で得られたスラリーを用い、金属フィルムを上記の条件で1分間研磨する。研磨後、ソリッドステート・イクイップメント社のエバーグリーンモデル10Xを用いてウエハを洗浄する。ウエハをスプレー乾燥した後、モデルRS75を用いて金属フィルムの厚さT,を測定する。各例のスラリーによる金属フィルムの研磨速度はT,-T,で表される。

[0036]

30 【表1】

10

研磨ス ラリー	研磨粒子	固形分含量 (重量%)	研磨促進剤とその含 量(単量%)	pH	銅膜除去率 (A/min)	TaN膜除去率 (A/min)	SiO.膜除去率 (A/min)
何1	シリカヒューム	8	悪リン酸リアソール	2.5~3.0	3175	1076	49
例 2	シリカヒューム	8	グリジドリアソール	2.5~3.0	918	940	45
何3	シリカヒューム	8	スジグトヴァソール	2.5~3.0	925	959	39
何 4	シリカヒューム	8	要引之酸 ペンソトリアゾール	2.5~3.0	5197	1217	52
例 5	シリカヒューム	. 8	要リン酸 ペンソトリアソール	2.5~3.0	. 6002	1217	47
例 6	シリカヒューム	8	亜リン酸 半酸 ペンソトリアソール	2.5~3.0	7524	1390	148
例 7	另ロイダルシリ	1 2	亜リン酸 ベンソトリアソール	5.0~5.5	6867	1877	1398
例 8	アルミナヒュー	8	悪リジ酸リアソール	2.5~3.0	4414	565	177
例 9	アルミナヒュー ム	8	グリシトリアソール	2.5~3.0	977	584	119
例10	シリカヒューム	8	リン酸 グレジトリアゾール ベンジトリアゾール	2.5~3.0	3066	922	419
例Ⅱ	シリカヒューム	8	リン酸マンドリアゾール	2.5~3.0	3435	938	425

フロントページの続き

(51)Int.Cl.'		識別記号	FΙ		テマフード (参考)
C09K	13/04	1 0 1	C09K	13/04	101
	13/06			13/06	
		1 0 1	•		101
H 0 1 L	21/306		H01L	21/306	M
75.00 de					

(72)発明者 カン-フア リー 台湾, カオシュン, カン サン タウン, タ ペン6ス ヴィレッジ, エヌオー 148

(72)発明者 ツイーピン ヤー 台湾, カオシュン, クサン ディストリク ト, ネイウェイ ロード, レーン459, エ ヌオー, 11